

10.509.463  
PCT/JP 03/03557

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 3月26日

REC'D 16 MAY 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-086797

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-086797 ]

出 願 人  
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

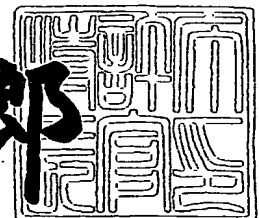
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3031319

【書類名】 特許願

【整理番号】 R6381

【提出日】 平成14年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 本田 和義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 ▲高▼井 より子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 岡崎 禎之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 酒井 仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 稲葉 純一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 伊藤 修二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 樋口 洋

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜の製造方法及び製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被蒸着面上に、真空蒸着により第1薄膜材料と第2薄膜材料とを含む薄膜を製造する方法であって、

前記第1薄膜材料を電子ビーム加熱法により、前記第2薄膜材料を抵抗加熱法によりそれぞれ加熱し蒸発させるとともに、

前記第2薄膜材料の蒸気流中に、前記第1薄膜材料を加熱するための電子ビームを通過させることを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項2】 前記被蒸着面上の前記薄膜の形成部分に反応性ガスを導入することを特徴とする請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記被蒸着面にバイアス電圧を印加することを特徴とする請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記第1薄膜材料がC<sub>o</sub>、前記第2薄膜材料がL<sub>i</sub>であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜の製造方法。

【請求項5】 被蒸着面に向けて配置され、第1薄膜材料を保持する電子ビーム蒸発源と、

前記第1薄膜材料を電子ビーム加熱法により加熱し蒸発させるための電子ビームを放出する電子ビーム源と、

被蒸着面に向けて配置され、第2薄膜材料を抵抗加熱法により加熱し蒸発させるための抵抗加熱蒸発源とを備え、

前記第2薄膜材料の蒸気流中に前記電子ビームが通過するように、前記電子ビーム蒸発源と、前記電子ビーム源と、前記抵抗加熱蒸発源とが配置されていることを特徴とする薄膜の製造装置。

【請求項6】 前記電子ビーム蒸発源と前記抵抗加熱蒸発源と前記電子ビーム源とが、この順に配置されていることを特徴とする請求項5に記載の薄膜の製造装置。

【請求項7】 前記被蒸着面上の前記薄膜の形成部分に反応性ガスを導入するためのノズルを更に備えることを特徴とする請求項5に記載の薄膜の製造装置

【請求項 8】 前記被蒸着面にバイアス電圧を印加するためのバイアス装置を更に備えることを特徴とする請求項 5 に記載の薄膜の製造装置。

【請求項 9】 前記電子ビーム蒸発源と前記電子ビーム源と前記抵抗加熱蒸発源とが略同一平面上に配置されていることを特徴とする請求項 5 に記載の薄膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜の製造方法及び製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

情報通信時代の進展に伴い、薄膜の利用範囲がますます拡大している。これに伴い、薄膜の組成と、薄膜を製造するためのプロセスとについても日々開発がなされている。

【0003】

代表的な薄膜の製造プロセスとして蒸着法がある。蒸着法を蒸発材料の加熱法からみると、抵抗加熱法と電子ビーム加熱法とが広く実施されている。

【0004】

一方、薄膜に様々な特性を付与するために、異種材料を異なる蒸発源から同時に蒸発させて同一の被蒸着領域に付着させることにより、所望する組成の薄膜を形成することが出来る。この場合の各材料の加熱方法としては、全てを抵抗加熱法により加熱する方法、全てを電子ビーム加熱法により加熱する方法、抵抗加熱法と電子ビーム加熱法とを混在させる方法、が考えられる。

【0005】

一般に、電子ビーム加熱法は、コスト高となり、設備は大がかりなものとなる。これに対して、抵抗加熱法は、簡便で低コストであるために工業的量産性に優れる。従って、抵抗加熱法を含むように組み合わせることが多い。

【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、抵抗加熱法では、蒸着材料を加熱して得た蒸発原子を被蒸着面上に付着させるだけであるのに対して、電子ビーム加熱法では、加熱して得た蒸発原子が電子ビームによりイオン化され活性化される。このため、電子ビーム加熱法によって得た薄膜は、抵抗加熱法によって得た薄膜に比べて、結晶の大きさや緻密度において優れている。従って、異種材料からなる薄膜を形成する場合に、抵抗加熱法を含むように組み合わせると、例えば得られる薄膜の機械的強度が低下するという問題があった。

## 【0007】

本発明は、第1薄膜材料を電子ビーム加熱法により、第2薄膜材料を抵抗加熱法によりそれぞれ加熱し蒸発させて、第1薄膜材料と第2薄膜材料とを含む薄膜を形成する場合において、抵抗加熱法を用いることによる上記の問題を解決し、簡単かつ低コストに薄膜の機械的強度を改善することが可能な薄膜の製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の目的を達成するために以下の構成とする。

## 【0009】

本発明の薄膜の製造方法は、被蒸着面上に、真空蒸着により第1薄膜材料と第2薄膜材料とを含む薄膜を製造する方法であって、前記第1薄膜材料を電子ビーム加熱法により、前記第2薄膜材料を抵抗加熱法によりそれぞれ加熱し蒸発させるとともに、前記第2薄膜材料の蒸気流中に、前記第1薄膜材料を加熱するための電子ビームを通過させることを特徴とする。

## 【0010】

また、本発明の薄膜の製造装置は、被蒸着面に向けて配置され、第1薄膜材料を保持する電子ビーム蒸発源と、前記第1薄膜材料を電子ビーム加熱法により加熱し蒸発させるための電子ビームを放出する電子ビーム源と、被蒸着面に向けて配置され、第2薄膜材料を抵抗加熱法により加熱し蒸発させるための抵抗加熱蒸発源とを備え、前記第2薄膜材料の蒸気流中に前記電子ビームが通過するように

、前記電子ビーム蒸発源と、前記電子ビーム源と、前記抵抗加熱蒸発源とが配置されていることを特徴とする。

#### 【0011】

以上の本発明の薄膜の製造方法及び製造装置によれば、抵抗加熱法により加熱され蒸発された第2薄膜材料の蒸気流中に第1薄膜材料を加熱するための電子ビームが通過するので、第2薄膜材料の蒸発原子をイオン化することができる。その結果、形成される薄膜の特性を改善でき、その機械的強度を向上させることができる。また、第2薄膜材料の蒸発原子をイオン化するための新たな装置を必要としないので、構成が複雑化したり、コストが上昇したりすることがない。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

図1は本発明の薄膜の製造装置の一実施の形態を示した概略構成図である。

#### 【0013】

巻き出しロール12から巻き出された長尺の帯状の支持体20が、巻き出し側ガイドロール14を経て、矢印方向に回転する円筒状のキャンローラ10の外周面に沿って搬送され、巻き取り側ガイドロール16を経て巻き取りロール18に巻き取られる。

#### 【0014】

キャンローラ10の下部には、薄膜を形成するための第1薄膜材料を保持する電子ビーム蒸発源42と、第2薄膜材料を抵抗加熱法により加熱し蒸発させるための抵抗加熱蒸発源48と、電子ビーム蒸発源42内の第1薄膜材料を電子ビーム加熱法により加熱し蒸発させるための電子ビーム45を放出する電子ビーム源44とがこの順に配置されている。なお、実際には、電子ビーム源44からの電子ビーム45を電子ビーム蒸発源42内の第1薄膜材料に射突させるための磁界付与装置などが必要となるが、図示を省略している。

#### 【0015】

30は真空槽、32は真空槽30の内部を仕切る隔壁、34はキャンローラ10の下部を露出させるために隔壁32に設けられた開口、36は真空槽30内を所定の真空度に維持するための真空ポンプである。また、38は蒸発原子流中に

反応性ガスを導入するためのガスノズル、39は巻き取り側ガイドロール16にバイアス電圧を付与するバイアス装置である。

## 【0016】

次に、以上のように構成された本発明の薄膜の製造装置の動作を説明する。

## 【0017】

支持体20をキャンローラ10に沿って搬送させながら、電子ビーム蒸発源42の第1薄膜材料と、抵抗加熱蒸発源48内の第2薄膜材料とを、それぞれ加熱し蒸発させる。その結果、第1薄膜材料の蒸発原子と第2薄膜材料の蒸発原子とは開口34内に露出した支持体20上に付着して、第1薄膜材料と第2薄膜材料とからなる薄膜を形成することができる。

## 【0018】

本発明では、抵抗加熱蒸発源48を挟むように、電子ビーム蒸発源42と電子ビーム源44とが配置されている。従って、電子ビーム源44からの電子ビーム45は、抵抗加熱蒸発源48から放出された第2薄膜材料の蒸気流中、及び電子ビーム蒸発源42から放出された第1薄膜材料の蒸気流中を順に通過する。これによって、第2薄膜材料の蒸発原子及び第1薄膜材料の蒸発原子がともにイオン化される。このように、本発明では、従来イオン化されることがなかった抵抗加熱蒸発源48からの第2薄膜材料の蒸発原子をもイオン化することができる。その結果、形成される薄膜の特性を改善でき、例えばその機械的強度を向上させることができる。

## 【0019】

抵抗加熱蒸発源48からの第2薄膜材料の蒸気流中を電子ビーム45が通過するように、電子ビーム蒸発源42と電子ビーム源44と抵抗加熱蒸発源48とが配置されていれば、これらの配置は図1に示すものに限定されない。但し、図1のように、電子ビーム蒸発源42と電子ビーム源44と抵抗加熱蒸発源48とが略同一平面上に配置されていると、電子ビーム45が第1薄膜材料の蒸気流中及び第2薄膜材料の蒸気流中を通過させやすくなるので好ましい。

## 【0020】

第1、第2薄膜材料は特に限定されず、例えばLi、Co、Mn、P、Crな



どを用いることができる。形成される薄膜としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiPON}$ 等を例示できる。例えば、第1薄膜材料として $\text{Co}$ を、第2薄膜材料として $\text{Li}$ を用いることができる。

#### 【0021】

支持体20としては、金属箔や樹脂シートが使用される。金属箔としては、ステンレス鋼、銅、ニッケルなどからなる箔を使用することができる。樹脂シートとしては、例えばポリエチレンテレフタレートからなるシートを使用することができる。

#### 【0022】

また、薄膜材料として金属などを用いる場合には、薄膜形成時に、巻き取り側ガイドロール16にバイアス装置39を用いて負電圧（バイアス電圧）を印加することが好ましい。巻き取り側ガイドロール16は、支持体20の薄膜が形成された側の面に接触している。従って、導電性を有する薄膜を介して開口34内にある支持体20の被蒸着面にも同様の負のバイアス電圧が付与される。この結果、電子ビーム45によってイオン化された蒸発原子のイオン（例えば金属イオン）が被蒸着面に高エネルギー状態で付着するので、形成される薄膜の強度、緻密度、結晶性などを向上させることができる。なお、被蒸着面にバイアス電圧を印加することができれば、その手段は図1に示す構成に限定されない。例えば、キャンローラ10にバイアス電圧を印加しても良く、あるいは、支持体20を導電性材料で構成してこの支持体20にバイアス電圧を印加しても良い。また、バイアス電圧の極性はイオン化された蒸発原子と逆極性であれば良く、上記のような負極性に限定されない。

#### 【0023】

また、薄膜の形成時に、ガスノズル38から反応性ガスを薄膜形成領域に向けて導入することにより、反応蒸着を行なうことができる。本発明では、抵抗加熱蒸発源48からの第2薄膜材料の蒸発原子もイオン化されるので、反応性ガスとの反応が改善される。反応性ガスとしては特に限定されないが、酸素、窒素などを用いることができる。

#### 【0024】

## 【実施例】

## (実施例 1)

図 1 の製造装置を用いて支持体 2 0 上に N i - C r 薄膜を形成した。形成方法は以下の通りである。

## 【0 0 2 5】

水冷されたキャンベラ 1 0 に沿って、支持体 2 0 として厚さ 2 0  $\mu$  m のポリエチレンテレフタレートフィルムを走行させた。電子ビーム蒸発源 4 2 内の C r を電子ビーム源 4 4 からの電子ビーム 4 5 で加熱するとともに、抵抗加熱蒸発源 4 8 内の N i を抵抗加熱した。このとき、ガスノズル 3 8 からの反応性ガスの供給は行なわず、また、バイアス装置 3 9 によるバイアス電圧の印加も行なわなかった。

## 【0 0 2 6】

以上により、N i 8 0 %、C r 2 0 % の厚さ 5  $\mu$  m の N i - C r 薄膜を支持体 2 0 上に形成した。

## 【0 0 2 7】

## (比較例 1)

図 2 の製造装置を用いて支持体 2 0 上に N i - C r 薄膜を形成した。図 2 の装置は、電子ビーム蒸発源 4 2、電子ビーム源 4 4、及び抵抗加熱蒸発源 4 8 の配置が異なる以外は図 1 の装置と同様である。図 1 の装置と同様の構成要素には同一の符号を付してそれらの詳細な説明を省略する。図 2 の装置では、電子ビーム源 4 4 からの電子ビーム 4 5 は、抵抗加熱蒸発源 4 8 からの薄膜材料の蒸気流中を通過することなく、電子ビーム蒸発源 4 2 に達する。従って、抵抗加熱蒸発源 4 8 からの蒸発原子がイオン化されることはない。

## 【0 0 2 8】

このような装置を用いて実施例 1 と全く同一の条件で N i 8 0 %、C r 2 0 % の厚さ 5  $\mu$  m の N i - C r 薄膜を支持体 2 0 上に形成した。

## 【0 0 2 9】

## 〔評価〕

実施例 1 及び比較例 1 の薄膜の剥離強度を測定した。

## 【 0 0 3 0 】

測定方法は以下の通りである。薄膜に剃刀にて 2 m m 間隔で格子状の切り込みを入れる。次いで、薄膜に粘着テープ（「スコッチテープ」住友 3 M 社の登録商標）を貼り付けた後、粘着テープをゆっくり引き剥がしていく。そのときに、支持体 2 0 から剥離された薄膜の個数（母数を 1 0 0 とする）を求めた。

## 【 0 0 3 1 】

結果は、実施例 1 が剥離個数が 1 3 であったのに対して、比較例 1 が 4 5 であった。

## 【 0 0 3 2 】

実施例 1 では、抵抗加熱法により蒸発した N i 原子が電子ビームによってイオン化されるために、剥離強度が向上したと考えられる。

## 【 0 0 3 3 】

（実施例 2）

図 1 の製造装置を用いて支持体 2 0 上に L i C o - O 薄膜を形成した。形成方法は以下の通りである。

## 【 0 0 3 4 】

水冷されたキャンローラ 1 0 に沿って、支持体 2 0 として厚さ 1 0  $\mu$  m のステンレス鋼からなるシートを走行させた。電子ビーム蒸発源 4 2 内の C o を電子ビーム源 4 4 からの電子ビーム 4 5 で加熱するとともに、抵抗加熱蒸発源 4 8 内の L i を抵抗加熱した。そして、ガスノズル 3 8 から酸素ガスを供給することで反応蒸着を行なった。バイアス装置 3 9 によるバイアス電圧の印加は行なわなかった。

## 【 0 0 3 5 】

以上により、C o : L i = 1 : 1 の厚さ 2  $\mu$  m の L i C o - O 薄膜を支持体 2 0 上に形成した。

## 【 0 0 3 6 】

（比較例 2）

図 2 の製造装置を用いて実施例 2 と全く同一の条件で C o : L i = 1 : 1 の厚さ 2  $\mu$  m の L i C o - O 薄膜を支持体 2 0 上に形成した。

【 0 0 3 7 】

〔評価〕

実施例 2 及び比較例 2 の薄膜の引っ掻き強度を測定した。

【 0 0 3 8 】

測定方法は以下の通りである。水平面上に薄膜が形成された支持体を固定し、薄膜上に半径  $15\ \mu\text{m}$  の触針を荷重を付与して接触させ、触針を振幅  $10\ \mu\text{m}$ 、振動数  $30\ \text{Hz}$  で振動させる。触針に付与する荷重を徐々に増加させていき、薄膜に破壊傷が生じたときの荷重を引っ掻き強度とした。

【 0 0 3 9 】

結果は、実施例 2 が  $5\ \text{g}$  であったのに対して、比較例 2 が  $2\ \text{g}$  であった。

【 0 0 4 0 】

実施例 2 では、抵抗加熱法により蒸発した  $\text{Li}$  原子が電子ビームによってイオン化されるために、引っ掻き強度が向上したと考えられる。

【 0 0 4 1 】

〔発明の効果〕

本発明によれば、抵抗加熱法により加熱され蒸発された第 2 薄膜材料の蒸気流中に第 1 薄膜材料を加熱するための電子ビームが通過するので、第 2 薄膜材料の蒸発原子をイオン化することができる。その結果、形成される薄膜の特性を改善でき、その機械的強度を向上させることができる。また、第 2 薄膜材料の蒸発原子をイオン化するための新たな装置を必要としないので、構成が複雑化したり、コストが上昇したりすることがない。

〔図面の簡単な説明〕

【図 1】 本発明の薄膜の製造装置の一実施の形態を示した概略構成図である。

【図 2】 従来の薄膜の製造装置の一例を示した概略構成図である。

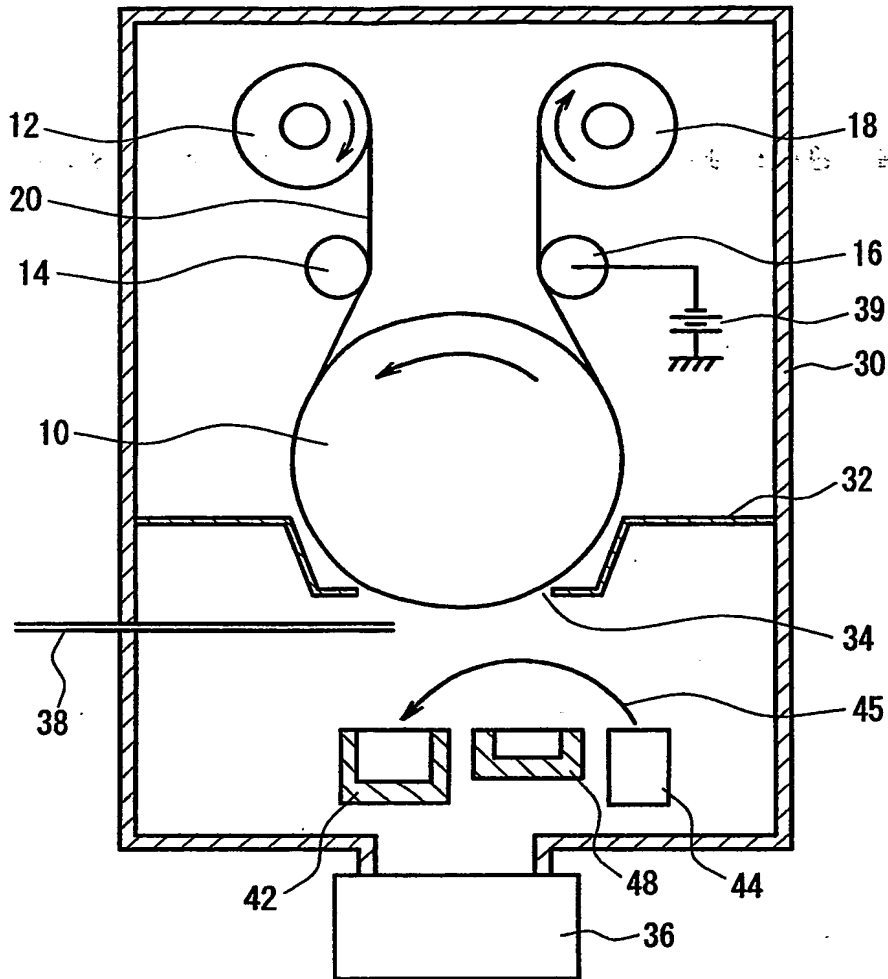
〔符号の説明〕

- 10 キャンローラ
- 12 巻き出しロール
- 14 巻き出し側ガイドロール

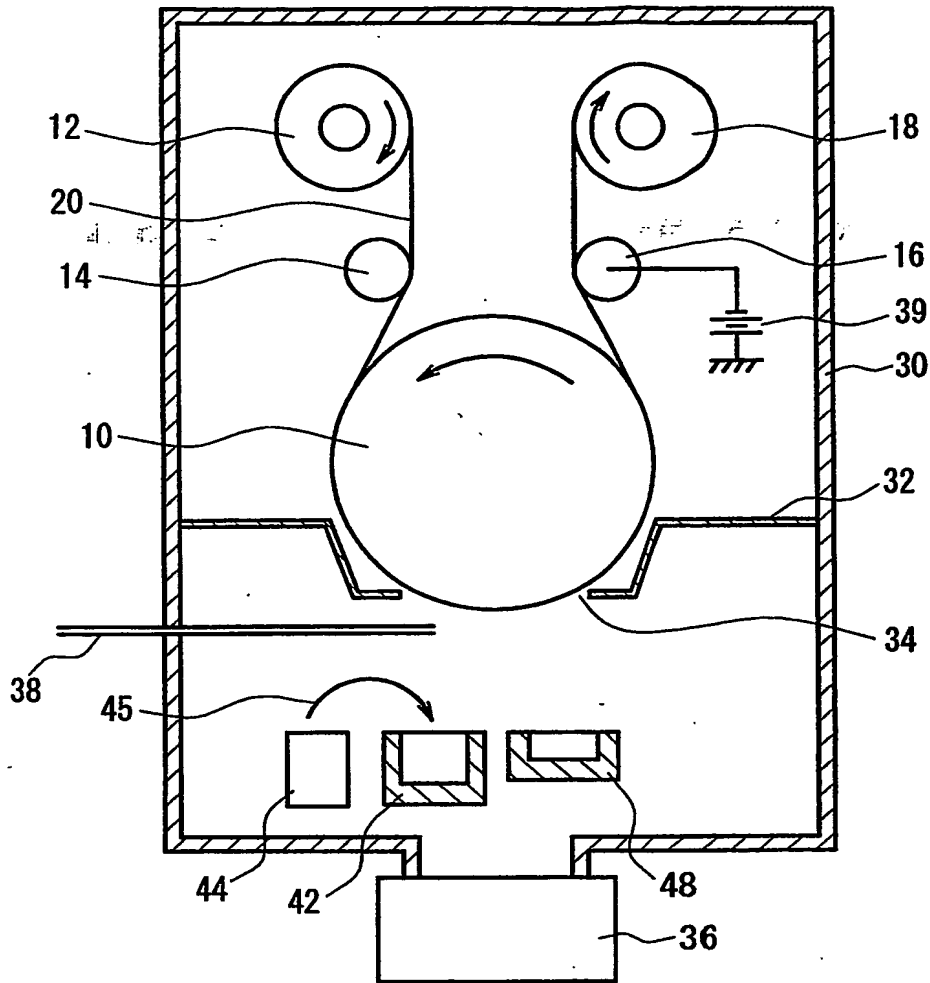
- 1 6 巻き取り側ガイドロール
- 1 8 巻き取り ロール
- 2 0 支持体
- 3 0 真空槽
- 3 2 隔壁
- 3 4 開口部
- 3 6 真空ポンプ
- 3 8 ガスノズル
- 3 9 バイアス装置
- 4 2 電子ビーム蒸発源
- 4 4 電子ビーム源
- 4 5 電子ビーム
- 4 8 抵抗加熱蒸発源

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 第 1 薄膜材料を電子ビーム加熱法により、第 2 薄膜材料を抵抗加熱法によりそれぞれ加熱し蒸発させて、第 1 薄膜材料と第 2 薄膜材料とを含む薄膜を形成する場合において、簡単かつ低コストに薄膜の機械的強度を改善する。

【解決手段】 第 1 薄膜材料を保持する電子ビーム蒸発源 4 2 と、第 1 薄膜材料を加熱し蒸発させるための電子ビーム 4 5 を放出する電子ビーム源 4 4 と、第 2 薄膜材料を抵抗加熱法により加熱し蒸発させるための抵抗加熱蒸発源 4 8 とを備える。第 2 薄膜材料の蒸気流中に電子ビーム 4 5 が通過するように、電子ビーム蒸発源 4 2 と、電子ビーム源 4 4 と、抵抗加熱蒸発源 4 8 とが配置される。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社